Patent Assignee: SOC FRANCAIS PETROL BP (BRPE ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
FR 2237193 A 19750314 197517 B

Priority Applications (No Type Date): FR 7324266 A 19730702

Abstract (Basic): FR 2237193 A

A method of identifying and determining the contribution of a source of atmospheric pollution makes use of the fact that the gases in a smoke stream undergo the same diffusion i.e. the ratio of the concentration of a tracer to that of the pollutant remain constant over the length of the stream emitted from the source. Method consists of taking, over a known period, a sample of air contg. pollutant and a suitable tracer, sepg. by fixing the pollutant and analysing, on the same sample of air, for pollutant and tracer, the pollutant being trapped in one part of the apparatus and the tracer recovered in another part, and determining the degree of pollution of the air coming from the source and by difference the quantity of pollutants coming from other unidentified sources. The tracer can be gaseous, e.g. halogenated compounds, freons, radio-active gases, sulphur hexafluoride, particulate radio-active solid compounds absent from the atmosphere. Separation may be carried out by absorption, adsorption or condensation means. The apparatus is simple, portable and self-contained. The pump, batteries and contactor are all in a box making it posssible for use in any atmosphere. It can be used for sampling gases in general, corrosive or not; urban atmospheres, chimney smokes. Hot gas can be cooled before pumping by circulation in a cooled stainless steel tube. The apparatus can be pressurised for use in explosive or corrosive atmosphere. Sampling can be carried out over a sufficiently long period to take account of meteorological conditions. It allows sepn. and selective concn. of any cpd., partic. cpds. reactive at the moment of sampling, and analysis of different pollutants e.g. by putting a trap between the pump and over the absorber.

Derwent Class: J04; K08; S03; S05 International Patent Class (Additional): G01N-001/22; G01N-033/00 ?map anpryy temp

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)
Serial#TD041

?exs

Executing TD041

S2 1 AN=FR 7324266

?s s2 not s1

1 S2

. S1

S3 0 S2 NOT S1

?s pn=de 19849105

S4 1 PN=DE 19849105

?t 4/7

4/7/1

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013246259 \*\*Image available\*\*
WPI Acc No: 2000-418141/200036

Measurement of content of hydrocarbons other than methane contained in industrial waste gas, involves oxidizing methane and deducting amount of oxidized methane from measured value of total hydrocarbon content
Patent Assignee: ABB PATENT GMBH (ALLM ); HARTMANN & BRAUN GMBH & CO KG

(11) N° de publication :

commandes de reproduction).

(A n'utiliser que pour les

2 237 193

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

.

**PARIS** 

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

<sub>29</sub> N° 73 24266

- Procédé d'identification et de détermination de la contribution d'une source de pollution.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). G 01 N 1/22, 33/00.
- 33 32 31 Priorité revendiquée :

  - Déposant : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES PÉTROLE BP, résidant en France.
  - Invention de : Albert Bonzon et Albert Le Corre.
  - 73 Titulaire : Idem 71
  - Mandataire: Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est rélative à la détection et au dosage de gaz polluants émis par une source et présents dans l'air atmosphérique.

1

La présente invention concerne donc un nouveau procédé permettant , d'effectuer la prise d'un échantillon d'air dont le polluant est repéré par un traceur et d'analyser d'une part le polluant et, d'autre part, le traceur contenu dans le même échantillon d'air. Elle concerne également un appareil pour l'échantillonnage de l'air pollué en vue de l'analyse de cet air.

La lutte contre la pollution de l'atmosphère implique la possibilité de détecter et d'analyser les polluants, lesquels sont nombreux et de nature diverse. On peut citer, entres autres, le gaz carbonique, les hydrocarbures, les oxydes de soufre et d'azote ainsi que tous produits chimiques gazeux provenant d'industries. Ainsi, pour la connaissance de la pollution atmosphérique dans une région industrielle et urbaine, il est nécessaire de caractériser la source de polluants.

Généralement, la caractérisation d'une source de polluants est effectuée en injectant un traceur dans ladite source, en récupérant et en analysant ensuite des échantillons de l'air contenant le traceur.

Cette technique d'étude de la pollution pose cependant de nombreux problèmes au niveau de l'échantillonnage.

En premier lieu, l'échantillonnage doit être tel qu'il soit représentatif de la pollution, les niveaux de pollution présentant de grandes fluctuations selon les conditions météorologiques, la topographie et divers facteurs liés à l'émission, de sorte que l'échantillonnage doit avoir une durée importante. Aussi, si l'on veut tenir compte de tous les facteurs météorologiques diurnes, il est nécessaire de faire un échantillonnage prolongé sur la journée.

Par ailleurs, de nombreuses précautions sont à prendre lors des prélèvements. En effet, il est possible que les gaz polluants réagissent entre-eux ou qu'ils réagissent avec l'oxygène et l'humidité de l'air. Il est alors nécessaire que ces gaz à analyser ne subissent aucune modification entre le prélèvement et l'introduction dans l'analyseur. De ce fait, les échantillons doivent être transportés au laboratoire d'une façon qui ne modifie pas leur composition.

La méthode doit en outre permettre la détermination sur un même échantillon d'air de la teneur en polluant et du traceur. En effet, il est connu que les phénomènes de turbulence au niveau du sol rendent souvent incohérents les résultats obtenus sur deux échantillons pris par deux systèmes distincts.

On connaît de nombreux procédés de dispositif pour la caractérisation d'une source de pollution.

Dans le cas de fortes concentrations, le prélèvement se fait généralement dans une ampoule de volume connu, après avoir fait le vide ou par déplacement 40 d'un gaz ou d'un liquide. Cette méthode est également valable dans le cas de

BNSDOCID: <FR\_\_\_2237193A1\_I\_>

. 10

15

gaz relativement inertes.

10

15

20

25

Dans les autres cas, les méthodes d'échantillonnage sont de trois types :
Les méthodes par absorption, dans lesquelles les gaz analysés sont absorbés dans un liquide contenu dans un barboteur. L'absorption d'un gaz par un
liquide est déterminée par le volume de l'échantillon et par divers facteurs
physico-chimiques. En tenant compte de ces différents facteurs, on utilise une
grande variété d'absorbeurs, comme par exemple des barboteurs simples, des
absorbeurs à spirales et des colonnes remplies.

Les méthodes par adsorption, dans lesquelles les polluents sont séparés de l'échantillon d'air par contact avec un solide poreux, tel que le charbon de bois, le charbon activé et l'alumine activée. La rétention des composés par adsorption purement physique dépend de la température et du volume sinsi que de la rétentivité du lit adsorbant. Généralement, il est nécessaire d'avoir une température suffisamment basse pour avoir une adsorption totale.

Les méthodes par condensation, dans lesquelles les gaz et vapeurs sont concentrés en conservant leur état naturel sans réaction chimíque. On utilise pour ce faire des bains froids tels que l'azote liquide et l'oxygène liquide.

Il existe de nombreux appareils de mesure de polluants mais ces appareils présentent des inconvénients. Ils sont généralement conçus pour rester en poste fixe et doivent donc être reliés à une source d'énergie. Ils font l'analyse en continu d'un ou plusieurs constituants et constituent l'ensemble des analyseurs de contrôle de la pollution atmosphérique.

Pour pouvoir étudier la pollution atmosphérique d'une région, divers laboratoires ont mis au point des appareils autonomes mais qui généralement ne sont pratiquables qu'à l'analyse d'un seul polluant ou composé. Ces appareils sont équipés de piles et d'un dispositif de mise en marche à distance.

On connaît ainsi un appareil autonome qui fonctionne par adsorption.

Le traceur et les impuretés de l'air sont piégés dans une boucle refroidie. Le piège nécessite toutefois le transport d'un liquide froid de manipulation délicate. De plus, l'efficacité du piège n'est pas totale. Cet appareil ne permet pas l'analyse de certains composés qui se combinent facilement ou ne sont pas piégés. Un autre appareil autonome connu permet de récupérer directement l'échantillon dans une vessie. La concentration est faite au laboratoire avant l'analyse. Cet appareil n'a pas la possibilité d'analyser directement le polluant considéré, De plus, il n'est pas entièrement automatique. Ces appareils permettent de doser seulement les composés inertes qui peuvent être conservés sans risque, soit dans un piège adsorbant, soit dans une vessie. Ainsi, dans certains cas il est indispensable de séparer les composés réactifs pour pouvoir les doser sans risque d'erreur comme par exemple SO, et NO,.

La présente invention a pour but un procédé d'identification et de déter-

mination de la contribution d'une source de pollution ainsi qu'un dispositif qui permet l'échantillonnage en évitant les inconvénients précités.

L'appareil selon la présente invention permet l'échantillonnage pour la détection et la mesure de la pollution de l'air. Il se prête aux différentes méthodes d'échantillonnage : échantillonnage direct, par adsorption, par absorption et par condensation.

L'appareil selon l'invention permet également d'échantillonner pendant longtemps et de déterminer, d'une façon représentative, par des mesures exactes et non influencées, le niveau de pollution.

On sait que les gaz dans un panache de fumée subissent la même diffusion, c'est-à-dire que le rapport de la concentration en traceur à la concentration en polluant reste constant tout au long du cheminement du panache émis par une source. Ainsi, connaissant le rapport à l'émission et par mesure de concentration du polluant et du traceur, il est possible de déterminer la contribution de la source dans la pollution au point considéré.

Ainsi, bien que les résultats obtenus sur deux échantillons pris au même endroit par deux systèmes indépendants varient, le rapport de la concentration en traceur à la concentration en polluant reste toutefois constant sur chaque échantillonneur.

L'invention se propose de mettre à profit cette propriété pour doser simultanément le traceur et le polluant dans un même échantillon d'air et de déterminer le niveau de pollution et la contribution de la source dans la pollution globale.

La présente invention a pour objet un procédé d'identification et de détermination de la contribution d'une source de pollution, qui consiste à effectuer, pendant une durée déterminée, une prise d'échantillon d'air contenant le polluant et un traceur approprié, à séparer le polluant par fixation, et à analyser sur le même échantillon d'air initial le polluant et le traceur, le polluant d'une part étant piégé par une partie de l'appareil et le traceur d'autre part étant recueilli par ailleurs dans un dispositif de récupération et de stockage éventuel du traceur réalisé en une substance étanche et n'absorbant pas le traceur, et à déterminer enfin le degré de pollution de l'air provenant de ladite source et par différence la quantité de polluants provenant d'autres sources non identifiées.

Le choix du traceur utilisé est très important, celui-ci devant posséder les propriétés suivantes :

- être non toxíque, sans odeur et sans couleur,
- être gazeux à température ambiante,
- être inexistant dans l'atmosphère,
- 40 être stable chimiquement et thermiquement, et

10

- être dosable à des niveaux faibles.

Comme traceur approprié, on peut mentionner certains composés flammés gazeux tels que l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>, de nombreux fréons tels que C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ainsi que des composés gazeux tels que des produits radio-actifs. Toutefois, l'hexafluorure de soufre est préféré comme traceur du fait qu'il est très stable thermiquement et qu'il peut être injecté dans des sources chaudes comme dans le cas de cheminées.

On notera toutefois que l'on peut également utiliser des traceurs solides dans le cas où ceux-ci sont susceptibles d'être émis sous forme de très fines particules. Dans ce cas, le traceur est récupéré sur un filtre en même temps que les poussières avant l'analyse. Comme exemple de tels composés solides utilisables, on cite des composés radio-actifs absents de l'atmosphères naturelle tels que l'uranine, l'indium et la fluorescéine.

Le dosage du traceur se fait au laboratoire au moyen d'un détecteur sensible tel qu'un détecteur à capture d'électrons.

Le polluant est dosé par une méthode colorimétrique, chimique ou physique. Le dosage peut être effectué sur une solution qui a absorbé le composé pollumnt, mais peut avoir lieu également sur un échantillon provenant d'une adsorption ou d'une condensation.

La présente invention concerne également un appareil pour la mise en oeuvre du procédé d'identification et de détermination de la contribution d'une source de pollution, ledit appareil comprenant un moyen de pompage, un moyen de séparation du polluant, un dispositif de récupération et de stadiage éventuel du traceur ainsi qu'un système de temporisation.

Selon la présente invention, le gaz à analyser est de préférence pampé à travers un moyen permettant de piéger le polluant et le traceur, le composé inerte chimiquement qui n'est pas piégé, se retrouve dans un dispositif de récupération et de stockage éventuel réalisé en une substance étanche n'abbourbant pas le traceur. Le polluant est avantageusement piégé par une solution absorbante et le dispositif de récupération et de stockage éventuel est de préférence une vessie en saran. Ainsi, la solution permet le dosage du polluant et, d'autre part, le gaz recueilli dans le dispositif de récupération permet le dosage du permet le dosage du traceur contenu dans le même échantillen d'air.

L'invention sera mieux comprise à l'étude d'un mode de réalisation décrit à titre d'exemple non limitatif d'un appareil d'échantillonnage configure à l'invention et illustré par la figure unique.

Dans le mode de réalisation représenté, l'échantillonneur se présente sous forme d'un coffret A d'une grande maniabilité. La prise d'échantillon l se fait en dehors du coffret A et l'air ainsi prélevé traverse un filtre 2 où il est dépoussièré; il est ensuite envoyé dans un barboteur 4 par l'inter-

15

20

25

30

35

médiaire de la pompe 3 commandée par un système de temporisation 6-alimenté par une pile 7. Après sortie du barboteur 4, l'air arrive finalement dans une vessie 5 extérieure au coffret A

## Exemple de mise en oeuvre de l'appareil

L'échantillonnage est fait dans une atmosphère contenant de l'anhydride

sulfureux repéré par l'hexafluorure de soufre.

de temporisation

On met en route le système/6 alimenté par la pile 7 et en pompe l'air pollué à analyser pendant un temps compris entre quelques minutes et 12 heures. Cet air, après avoir passé sur le filtre 2, traverse un barboteur 4 qui contient une solution de tétrachloromercurate de sodium 0,1 M et parvient finalement dans la vessie 5 réalisée en saran doublée de chlorure de polyvinyle.

On récupère le contenu de l'absorbeur 4 et l'on effectue l'analyse du gaz sulfureux par le procédé colorimétrique connu de West et Gacke en ajoutant une solution de chlorure de p-rosamiline, de l'acide chlorhydrique et du formol à la solution contenant l'ion dichlorosulfitomercurate formé, de façon à développer une couleur violette.

Après une concentration par condensation, on dose le traceur qui était contenu dans la vessie en saran 5. On effectue le dosage au laboratoire par une chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à capture d'électrons. L'air récupéré dans la vessie a servi en outre au contrôle du volume échantillonné.

La présente invention présente de nombreux avantages :

Elle permet un échantillonnage pendant un temps suffisamment long et déterminé pour tenir compte des conditions météorologiques et ainsi définir le niveau exact de la pollution.

Elle permet de séparer et de concentrer sélectivement tout composé, en particulier les composés réactifs au moment de l'échantillonnage.

Elle permet d'analyser directement le polluant choisi et de faire le dosage de polluants variés en modifiant le dispositif selon la présente invention. Ainsi, il suffit par exemple d'intercaler entre la pompe et l'absorbeur un piège à adsorption pour pouvoir doser sélectivement et simultanément plusieurs polluants.

Le système permet d'utiliser toute méthode d'échantillonnage pour une mesure de polluant d'atmosphère. Ainsi, l'appareil permet le dosage des hydrocarbures selon une méthode normalisée.

Lorsqu'une méthode chimique de dosage est possible, le piègeage se fait dans une solution de titrage elle-même permettant l'analyse directe du polluant.

Le dispositif selon la présente invention est d'une grande simplicité, portatif et autonome. Le fait d'avoir disposé tous les éléments (pompe, piles, contacteur) dans un coffret, rend possible son utilisation dans des atmosphères

40

10

. 15

25

30

quelconques. L'appareil peut ainsi être utilisé pour l'échantillonnage des gaz en général, qu'ils soient corrosifs ou non. Il est utilisable dans la prise d'échantillon d'atmosphère urbaine, dans la prise de fumée d'une cheminée et dans la prise d'une atmosphère quelconque. Un gaz chaud peut être refroidi avant d'atteindre la pompe par circulation dans un tube en acier inoxydable refroidi. Enfin, la présentation de l'appareil en coffret permet une pressurisation de l'ensemble et par conséquent son utilisation dans une atmosphère explosive ou corrosive.

- 1 Procédé d'identification et de détermination de la contribution d'une source de pollution, caractérisé par le fait qu'il consiste à effectuer, pendant une durée déterminée, une prise d'échantillon d'air contenant le polluant et un traceur approprié, à séparer par fixation le polluant et à analyser sur le même échantillon d'air initial, le polluant et le traceur. le polluant d'une part étant piégé par une partie de l'appareil, et le traceur d'autre part étant recueilli par ailleurs dans un dispositif de récupération et de stockage éventuel réalisé en une substance étanche et n'absorbant pas le traceur, et à déterminer le degré de pollution de l'air provenant de ladite source et par différence la quantité de polluants provenant d'autres sources non identifiées.
- 2 Procédé selon la revendication l, caractérisé par le fait que le traceur utilisé pour repérer le polluant est choisi parmi les traceurs gazeux du type composé halogéné, fréons, composés radio-actifs gazeux.
- 3 Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le traceur utilisé est l'hexafluorure de soufre.
- 4 Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traceur utilisé pour repérer le pollueut est choisi parmi les traceurs solides susceptibles d'être émis sous forme de très fines particules, et est avantageusement un composé radio-actif absent de l'atmosphère.
- 5 Procede selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le polluant est l'anhydride sulfureux.
- 6 Procede selon 1'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le polluent est séparé du traceur par absorption, par adsorption ou par condensation.
- 7 Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il peut fonctionner aussi bien en autonomie complète qu'à proximité d'une source d'énergie.
- 8 Dispositif selon la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il comprend également un filtre pour le dépoussièrage de l'air et la récupération du traceur dans le cas où celui-ci serait solide.
- 9 Dispositif selon les revendications 7 ou 8, caractérisé par le fait qu'il comprend un second moyen de séparation des polluants et permet ainsi le dosage de deux polluants.
- 10 Dispositif selon 1 une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que le ou les moyens de séparation des polluants sont des dispositifs d'adsorption, d'absorption ou de condensation.
- 11 Dispositif selon 1 une quelconque des revendications 7 à 10, 40

3.5

15

20

**2**5 ·

30

BNSDOCID: <FR\_\_\_2237193A1\_I\_>

caractérisé par le fait que le moyen de récupération et de stockage éventuel du traceur est une vessie en saran qui peut être doublée de chlorure de polyvinyle.

